

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000077081
PUBLICATION DATE : 14-03-00

APPLICATION DATE : 07-04-99
APPLICATION NUMBER : 11099959

APPLICANT : HITACHI CHEM CO LTD;

INVENTOR : FUJITA ATSUSHI;

INT.CL. : H01M 8/02 H01M 8/10

TITLE : FUEL CELL, SEPARATOR FOR FUEL CELL, AND ITS MANUFACTURE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To lower electric resistance in the thickness direction of a separator, increase mechanical strength, and enhancing molding capability by compressing a mixture of expanded graphite powder and resin at a temperature at which the resin is not melted or cured, and compressing the preliminary molded product obtained at a temperature at which the resin is melted or cured.

SOLUTION: Preferable resin is phenol resin which performs curing reaction by ring opening polymerization. A mixture of expanded graphite powder and resin is compressed at a temperature at which resin is not melted or cured for preliminary molding. By the preliminary molding, the volume of the mixture is decreased, workability is increased, air involved in mixing is reduced to prevent generation of defects such as voids in a final molding product. The preliminary molded product is compressed at a temperature at which the resin is melted or cured for conducting thermal molding. The thermal molding is preferably conducted by interposing a separator molding mold between hot plates of a molding machine whose temperature is raised to a specified temperature, and after the temperature of the mold reached this temperature, the mold is taken out, the preliminary molded product is filled in the mold, the pressure is applied to the mold.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-77081

(P2000-77081A)

(43) 公開日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B
			Y
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-99959

(22) 出願日 平成11年4月7日 (1999.4.7)

(31) 優先権主張番号 特願平10-171223

(32) 優先日 平成10年6月18日 (1998.6.18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 田代 了嗣

茨城県日立市鉾川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 蓮田 春文

茨城県日立市鉾川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

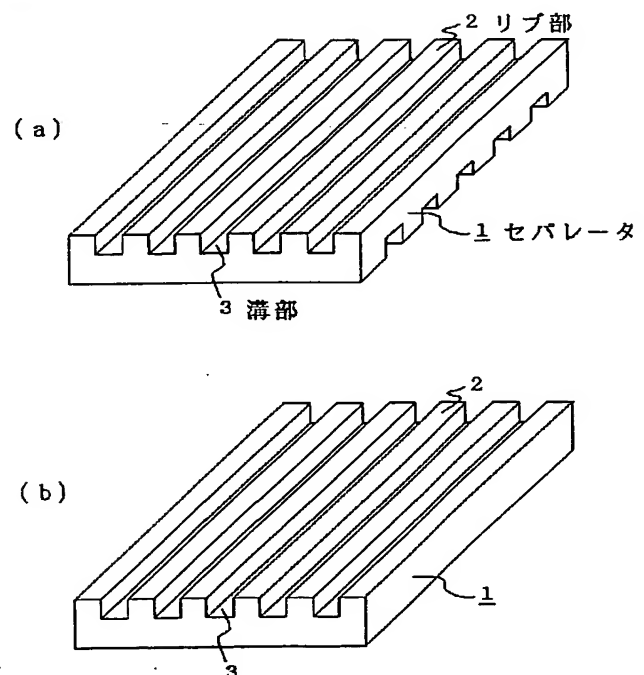
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池、燃料電池用セバレータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 セバレータの厚さ方向の電気抵抗が低く、機械的強度に優れ、また成形性も良好な燃料電池用セバレータの製造方法、厚さ方向の電気抵抗が低く、機械的強度に優れ、また成形性も良好な燃料電池用セバレータ及びセバレータの厚さ方向の電気抵抗が低く、機械的強度に優れ、高性能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 膨張黒鉛粉と樹脂の混合物を、樹脂が溶融又は硬化しない温度で圧縮する予備成形工程と、前記工程により得られる予備成型品を樹脂が溶融又は硬化する温度で圧縮する熱成形工程を含むことを特徴とする燃料電池用セバレータの製造方法、この製造方法により得られる燃料電池用セバレータ及びこのセバレータを有してなる燃料電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 膨張黒鉛粉と樹脂の混合物を、樹脂が溶融又は硬化しない温度で圧縮する予備成形工程と、前記工程により得られる予備成形品を樹脂が溶融又は硬化する温度で圧縮する熱成形工程を含むことを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項2】 樹脂が、開環重合により硬化反応するフェノール樹脂である請求項1記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の製造方法により得られる燃料電池用セパレータ。

【請求項4】 請求項3記載のセパレータを有してなる燃料電池。

【請求項5】 固体高分子型である請求項4記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気特性に優れた燃料電池、燃料電池用セパレータ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、燃料電池用セパレータは、黒鉛ブロックを加工し不浸透化する方法や耐食性金属を加工する方法、また、膨張黒鉛シートを何枚か積層し高圧で成形し、得られた成形体に液状樹脂を含浸させ硬化させる方法などで製造されていた。しかし前記の各製造方法では、加工及び成形の難しさからセパレータとしての十分な特性が得られないばかりか、製造工程が多くコスト高となり、重量の大きなものになるという欠点を有していた。

【0003】これらを解決するものとして、国際公開番号W097/02612明細書では、特定の粒子径の膨張黒鉛粉末を熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に分散させた燃料電池用セパレータが記載されている。しかしながら、この方法は、使用する黒鉛粉の形状からセパレータで最も重要な特性である、厚さ方向の電気抵抗が高くまた機械的強度が低い問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】請求項1及び2記載の発明は、セパレータの厚さ方向の電気抵抗が低く、機械的強度に優れ、また成形性も良好な燃料電池用セパレータの製造方法を提供するものである。請求項3記載の発明は、厚さ方向の電気抵抗が低く、機械的強度に優れ、また成形性も良好な燃料電池用セパレータを提供するものである。請求項4及び5記載の発明は、セパレータの厚さ方向の電気抵抗が低く、機械的強度に優れ、高性能な燃料電池を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、膨張黒鉛粉と樹脂の混合物を、樹脂が溶融又は硬化しない温度で圧縮

する予備成形工程と、前記工程により得られる予備成形品を樹脂が溶融又は硬化する温度で圧縮する熱成形工程を含むことを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法に関する。

【0006】また、本発明は、前記樹脂が、開環重合により硬化反応するフェノール樹脂である燃料電池用セパレータの製造方法に関する。また、本発明は、前記の製造方法により得られる燃料電池用セパレータに関する。また、本発明は、前記のセパレータを有してなる燃料電池に関する。さらに、本発明は、固体高分子型である前記の燃料電池に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる膨張黒鉛粉の原料となる黒鉛としては、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の高度に結晶が発達した黒鉛が好ましいものとして挙げられる。得られる特性と経済性のバランスを考慮すると、天然黒鉛が好ましい。用いる天然黒鉛としては、特に制限はなく、F48C（日本黒鉛(株)製、商品名）、H-50（中越黒鉛(株)製、商品名）等の市販品を用いることができる。

【0008】前記黒鉛を膨張黒鉛にする方法に特に制限はなく、公知の方法としては、硫酸、硝酸又は前記混合液の酸成分に過酸化水素を添加したものに、黒鉛を浸漬して黒鉛層間化合物を生成させ、次いで、水洗してから急速加熱して、黒鉛結晶のC軸方向を膨張処理する方法が挙げられる。これにより、膨張した黒鉛が虫状形となり方向性のない複雑に絡み合った形態となる。

【0009】膨張黒鉛粉の製造は、前記膨張黒鉛を、密度が $0.6\text{ g/cm}^3 \sim 1.8\text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.7\text{ g/cm}^3 \sim 1.7\text{ g/cm}^3$ になるようにロール、プレス等で加圧してシート状に加工し、膨張黒鉛同士の接触を更に大きくし、電気特性を向上させたものを、粉碎、分級して行うことができる。ここで、密度が 0.6 g/cm^3 未満のシートを使用した場合、電気特性の向上があまり認められず、また 1.8 g/cm^3 を超えるシートを使用した場合、製造時に大きな圧力が必要となり、作業性及び生産性が低下する傾向にある。

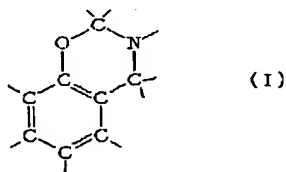
【0010】また、膨張黒鉛粉の平均粒径に特に制限はないが、粉末樹脂との乾式混合を考慮すると、 $25\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $25\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、 $25\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ の範囲であることがさらに好ましく、 $25\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ の範囲であることが最も好ましい。ここで、平均粒径が $25\mu\text{m}$ 未満の膨張黒鉛粉を使用した場合、成形したセパレータの機械的強度が低下する傾向にある。

【0011】本発明において、前記膨張黒鉛粉と共に用いられる樹脂としては、粉状の熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂があり、その構造に特に制限はなく、例えば、固形エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、レゾールタイプ、ノボラックタイプ等の各種フェノール樹脂、

ポリアミド樹脂、粉状ポリアミドイミド樹脂、フェノキシ樹脂等が使用される。これらの樹脂は必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤、硬化触媒等を併用することができる。例えば、エポキシ樹脂は、硬化剤と硬化促進剤が併用して使用される。これらの樹脂の中で、優れた特性バランスを示し、経済性、作業性等にも優れることから、フェノール樹脂が好ましい。

【0012】フェノール樹脂としては、硬化反応時に発生ガスが少なく、成形性が良くまた良好な諸特性を有する開環重合により硬化反応するフェノール樹脂が特に好ましいものとして用いられる。開環重合により硬化するフェノール樹脂としては、粉末状の樹脂が好ましく、一般式 (I)

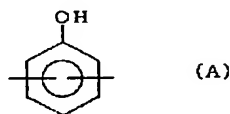
【化1】



に示されるジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂が成形性、耐熱性等に優れ、好ましい。この樹脂は、加熱により開環重合反応を起こし、触媒や硬化剤を用いることなく、揮発分を発生させることなく優れた特性を持つ架橋構造を形成することができる。

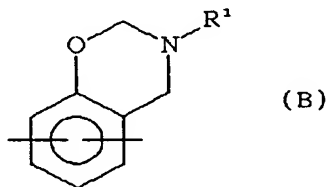
【0013】前記ジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂としては、一般式 (A)

【化2】



(式中、芳香環に結合する水素はヒドロキシ基のオルト位の1つを除き、置換基で置換されていてもよい) に示す化学構造単位と一般式 (B)

【化3】



(式中、R¹は炭化水素基であり、芳香環に結合する水素は、置換基で置換されていてもよい) に示す化学構造単位を含むものが揮発性ガスの発生を抑制する効果が高いので好ましく、一般式 (A) / 一般式 (B) のモル比が4/1~1/9で含むものが耐熱性等の点でより好ましい。なお、この比は、用いる材料の比率等により調整できる。

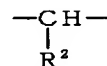
【0014】上記一般式 (A) 及び一般式 (B) で示さ

れる化学構造単位において、芳香環に結合する水素の代わりに置換されていてもよい置換基としては特に制限はないが、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基などの炭素原子数1~10のアルキル基が好ましいものとして挙げられる。また、一般式 (A) において、ヒドロキシ基のオルト位の1つは硬化反応のために水素を持つ。さらに、一般式 (B) において、R¹で示される炭化水素基としては、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、置換フェニル基等の炭素原子数1~10のものが挙げられる。

【0015】前記各化学構造単位の数、1分子中に含まれる一般式 (A) の数をm、一般式 (B) の数をnとするときに、mが1以上、nが1以上であればよいが、数平均でm+nが3~10であることが、硬化物の特性、例えば耐熱性等の点で好ましい。

【0016】上記各化学構造単位は、互いに直接結合していてもよく、各種の基を介して結合していてもよい。前記の基としては、有機基として、アルキレン基、キシリレン基等の炭化水素基などが好ましいものとして挙げられ、具体的には、

【化4】



で示される基(但し、R²は、水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基、置換フェニル基等の炭素原子数1~20の炭化水素基を示す)、炭素原子数5~20の鎖状アルキレン基などが挙げられる。これは、原料として用いるフェノール性水酸基を有する化合物の種類等により選択できる。

【0017】前記ジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂は、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物、ホルムアルデヒド類及び第1級アミンから合成することができる。これらの材料からジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂を合成する方法としては、フェノール性水酸基を有する化合物と第1級アミンとの混合物を好ましくは70℃以上に加熱したホルムアルデヒド類中に添加して、好ましくは70℃~110℃、より好ましくは90℃~100℃で、好ましくは20分~120分反応させ、その後好ましくは120℃以下の温度で減圧乾燥する方法が挙げられる。

【0018】前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノール等のビスフェノール化合物、トリスフェノール化合物、テトラフェノール化合物などの低分子フェノール化合物や、フェノール樹脂を挙げることができる。フェノール樹脂としては、フェノール若しくはキシレノール、メーブチルフェノール、オクチルフェノール等のアルキルフェノールなどの1価のフェノール化合物、レゾルシノール、ビスフェノールA等の多価フェノール化合物とホルムアルデヒド類を反応させて得られるノボラッ

ク樹脂若しくはレゾール樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、メラミン変性フェノール樹脂、ポリブタジエン変性フェノール樹脂等が挙げられる。

【0019】前記ホルムアルデヒド類としては、ホルムアルデヒドの他、ホルマリン、パラホルムアルデヒドやヘキサメチレンテトラミンのようなホルムアルデヒドを発生するものを用いることもできる。第1級アミンとしては、メチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン、アニリン、置換アニリン等の芳香族アミンが挙げられる。耐熱性の面からは、芳香族アミンが好ましい。

【0020】これらの配合比に特に制限はないが、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物のヒドロキシル基（そのオルト位の少なくとも1つが水素であるもの）1モルに対し、第1級アミンを0.2～0.9モル、ホルムアルデヒド類を第1級アミンの2倍モル量以上の比で反応させることが好ましい。

【0021】粉末状のフェノール樹脂を用いる場合、その粒度分布に特に制限はないが、膨張黒鉛粉等の炭素材料との混合性（特にドライブレンド法の場合）、成形時に於ける樹脂の流れ性を考慮すると、数平均粒径で1 μ m～100 μ mが好ましく、5 μ m～50 μ mが特に好ましい。

【0022】使用する膨張黒鉛粉と樹脂の混合比率は、成形性及び特性を考慮すると膨張黒鉛粉／樹脂＝95／5～30／70（重量比）の範囲が好ましく、20／80～50／50の範囲がより好ましい。ここで混合する膨張黒鉛粉の量が95／5を超える場合、成形性が悪化し、樹脂不足により機械的強度が急激に低下する傾向があり、一方、30／70未満の場合、導電性が低下する傾向がある。

【0023】膨張黒鉛粉と樹脂の混合方法に特に制限はなく、粉末樹脂を溶媒に溶解して、膨張黒鉛粉と良く混合し、脱溶媒（熱硬化性樹脂の場合樹脂が硬化しない条件下）し、得られた混合体を最適な大きさに粉碎、分級する方法や膨張黒鉛粉と粉末樹脂とを乾式で混合する方法（シェイカー、ミキサー等で溶媒無しで混合する方法）が用いられる。コスト及び作業性を考慮すると乾式混合法が好ましい。

【0024】得られた混合物は、まず、樹脂が溶融及び硬化しない温度で圧縮し、予備成形する。予備成形の方法に特に制限はないが、例えばコールドプレス（室温の金型を使用し成形する）法などが適用される。予備成形の目的は、成形する混合物の体積を減少させ、作業性を向上させるばかりでなく、混合時に材料中に巻き込んだ空気を極端に減少させることができ、最終成形品中のボイド等の欠陥を無くすることができる。また、予め樹脂中の膨張黒鉛粉同士の接触を大きくすることができるので、電気特性も向上させることができる。

【0025】コールドプレスの条件に特に制限は無い

が、例えば、室温のセパレータ成形用金型に所定量の混合物を、数回に分け、充填とプレスを繰り返して、セパレータの予備成形品を得ることができる。プレス圧力に特に制限はなく、例えば、ゲージ圧力で10kg/cm²～100kg/cm²といった条件を用いることができる。温度は、樹脂が溶融及び硬化しない温度であれば特に制限はないが、通常0℃～30℃の室温が適用される。

【0026】ついて得られる予備成形品を樹脂が溶融又は硬化する温度で圧縮して熱成形する。熱成形は、予備成形品を作成した金型を、そのまま（予備成形品を取り出すことなく）加熱して再度加圧して行うこともできるが、例えば、140℃～200℃に昇温した成形機熱板にセパレータ成形用金型を挟み、金型が前記温度に達した時点で金型を取り出し前記したセパレータの予備成形品を装填し、圧力をかけて成形する方法が、金型の昇温時における樹脂の不均一な溶融及び硬化を避けることができるので好ましい。ここで圧力は、充填した予備成形品全体に均一に熱を加えた後行うことが好ましいため、予備成形品を装填してから無圧の状態で1分程度熱板上に放置した後成形することが好ましい。プレス圧力に特に制限はなく、例えば、ゲージ圧力で50kg/cm²～200kg/cm²といった条件を用いることができる。

【0027】熱成形時の加熱加圧保持時間は使用する樹脂の成形温度での反応時間が目安となり決定される。また、より一層生産性を向上させる目的で多段プレスを行うことも可能である。なお、成形方法としては、所望のセパレータの形状の金型等を使用する方法が直接にセパレータを成形できるので好ましいが、予め大きめの成形体を作成し、これを切削して所望の形状と大きさのセパレータにすることもできる。

【0028】本発明になる燃料電池用セパレータの大きさ、厚さ、形状等に特に制限はない。図1に、本発明の燃料電池用セパレータの一例の斜視図を示す。一般に、燃料電池用セパレータ1には、反応ガスの流路を確保するため、図1に示されるようなリブが設けられている。2はリブ部、3は溝部である。図1の（a）は両面にリブが設けられているものであり、（b）は片面にリブが設けられているものである。

【0029】本発明になる燃料電池用セパレータは、固体高分子型、固体酸化物型、溶融炭酸塩型、アルカリ水溶液型、酸水溶液型等種々の型式の燃料電池用セパレータとして使用可能である。

【0030】燃料電池は、一般に、電解質層をはさんで燃料極及び空気極の各電極層が存在し、その両側から挟むセパレータを単位とするセルを含む。電解質としては、アルカリ水溶液型の場合は水酸化カリウム等が用いられ、酸水溶液型の場合はリン酸等が用いられ、固体高分子型の場合はイオン交換膜等が用いられ、溶融炭酸塩型の場合は炭酸リチウム等が用いられ、固体酸化物型の場合は安定化ジルコニア等が用いられる。電極の基材と

しては、カーボン繊維等のカーボン材などが挙げられ、必要に応じて、白金、パラジウム、銀、ニッケル等の触媒層を表面に設けたものが用いられる。燃料ガスである水素、炭化水素等は、水の分解物や天然ガス、石油、石炭、メタノール等の原料を必要に応じて水素と反応させて水素リッチな改質ガスを取り出し、これを用いることにより供給される。本発明のセバレータは中でも、固体高分子型燃料電池用として、特に好適である。

【0031】図2に固体高分子型燃料電池の一例のセルの構造を表す斜視図を示す。電池の反応を起こす最小単位のセル4は、固体高分子電解質膜5、燃料極6、空気極7の各層から構成される3層膜8と、それを両側から挟むセバレータ9a、9bにより構成されている。このように構成されたセル3が図1に示すように数段積み重ねられ、集合体としてのセルスタック10が得られる。

【0032】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。

実施例1

(1) 膨張黒鉛粉の製造

硫酸(濃度99重量%)600gと硝酸(濃度99重量%)200gを3リットルのガラスビーカーに入れた。このものに黒鉛F48C(固定炭素99重量%以上、日本黒鉛(株)製、商品名)400gを配合し、ガラスはねを取り付けた攪拌モータ(60rpm)で6分間攪拌し、その後、過酸化水素(濃度35重量%)32gを配合し、15分間攪拌した。攪拌終了後、減圧ろ過で酸化黒鉛と酸成分を分離し、得られた酸化黒鉛を別容器に移し、5リットルの水を加え、10分間攪拌し、減圧ろ過で洗浄酸化黒鉛と洗浄水を分離した。

【0033】得られた洗浄酸化黒鉛をホーロー製のバットに移し平らに均し、120℃に昇温した乾燥器で1時間熱処理して水分を除去した。このものを更に850℃に昇温した加熱炉に5分間入れ、密度が0.015g/cm³の膨張黒鉛を得た。この膨張黒鉛をロールで圧延して密度が0.1g/cm³のシートに加工し、得られたシートを粗粉碎機(ホソカワミクロン(株)製、ロートアプレックス(商品名))で粉碎後、微粉碎機(奈良機械製作所(株)製、自由粉碎機M-3(商品名))で粉碎し、平均粒径が130μmの膨張黒鉛粉を得た。

【0034】(2) 開環重合するフェノール樹脂(ジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂)の製造
フェノール1.9kg、ホルマリン(37重量%水溶液)1.0kg及びしゅう酸4gを5リットルのフラスコに仕込み、環流温度で6時間反応させた。引き続き、内部を6666.1Pa(50mmHg)以下に減圧して未反応のフェノール及び水を除去し、フェノールノボラック樹脂を合成した。得られた樹脂は、軟化点84℃(環球法)、3核体~多核体/2核体比92/18(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるピーク面積比)であった。

【0035】次に合成したフェノールノボラック樹脂1.7kg(ヒドロキシル基16モルに相当)をアニリン0.93kg(10モルに相当)と混合し、80℃で5時間攪拌し、均一な混合溶液を調製した。ついで5リットルフラスコ中に、ホルマリン1.62kgを仕込み90℃に加熱し、さらに前記のノボラック/アニリン混合溶液を30分かけて少しずつ添加した。添加終了後、30分間、環流温度に保ち、しかる後に100℃で2時間6666.1Pa(50mmHg)以下に減圧して縮合水を除去し、反応し得るヒドロキシル基の71モル%がジヒドロベンゾオキサジン化されたジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂を得た。すなわち、上記ジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂は、前記一般式(A)と一般式(B)のモル比を前者/後者で1/2.45で含むものである。

【0036】なお、前記フェノールノボラック樹脂において反応し得るヒドロキシル基の量は、下記のようにして算出したものである。すなわち、前記フェノールノボラック樹脂1.7kg(ヒドロキシル基16モルに相当)をアニリン1.4kg(16モルに相当)及びホルマリン2.59kgと反応させ、反応し得るヒドロキシル基のすべてにジヒドロベンゾオキサジン環が導入された樹脂を合成した。過剰のアニリン及びホルマリンは乾燥中にのぞかれ、収量は3.34kgであった。このことから、前記フェノールノボラック樹脂において、反応し得るヒドロキシル基の量は14モル反応し、ジヒドロベンゾオキサジン環化したことを示している。

【0037】(3) 成形体の製造

前記の(1)で製造した膨張黒鉛粉105gと前記の(2)で作製した粉末フェノール樹脂45g(膨張黒鉛粉/樹脂=70/30)を、ビニール袋に計り取り空気を入れて袋を膨らませた状態で約1分間乾式混合を行った。

【0038】前記混合粉を、容積578cm³の室温凹金型に75g充填し凸金型をセット後、昇温前の76トンプレスを使用し、ゲージ圧力50kg/cm²で1分間成形し更に同金型にできた空間部に、残りの混合粉75gを充填し再度上記成形条件で成形し、立方体の電気抵抗測定用成形体の予備成形品を作製した。

【0039】上記予備成形品を作製後、成形金型をプレス熱板に乗せ熱板が180℃になるよう昇温を開始した。昇温開始後70分で金型が180℃に達したところで、金型を取り出し上記予備成形品を均一になるように装填した。その後プレスに戻し1分間無圧の状態で放置した後、ゲージ圧力80kg/cm²の条件で15分間成形し、得られた成形体を200℃で1時間熱処理し、圧縮面積部77cm²(片面)、厚さ18mmの外観良好な成形体を得た。

【0040】実施例2

実施例1(1)で製造した膨張黒鉛粉を120g、実施

例1(2)で作製した粉末フェノール樹脂を30g(膨張黒鉛粉/樹脂=80/20)使用した以外は、実施例1(3)と同様の工程を経て圧縮面積部77cm²(片面)、厚さ18mmの外観良好な成形体を得た。

【0041】実施例3

実施例1(1)で製造した膨張黒鉛粉を135g、実施例1(2)で作製した粉末フェノール樹脂を15g(膨張黒鉛粉/樹脂=90/10)使用した以外は、実施例1(3)と同様の工程を経て圧縮面積部77cm²(片面)、厚さ18mmの外観良好な成形体を得た。

【0042】比較例1

予備成形を行わず180℃に昇温した金型に直接、実施例1(3)で得た混合粉を、金属スプーンで押し込みながら充填し、以下実施例1(3)と同じ条件で成形、後硬化して同寸法の外観良好な成形体を得た。

【0043】比較例2

予備成形を行わず180℃に昇温した金型に直接、実施

例3に示す量の膨張黒鉛粉と粉末フェノール樹脂を混合して得られた混合粉を、金属スプーンで押し込みながら充填し、以下実施例1(3)と同じ条件で成形、後硬化して同寸法の外観良好な成形体を得た。

【0044】比較例3

膨張黒鉛粉の代わりに、りん片状黒鉛(中国産、#599)を105g使用した以外は、実施例1(3)と同じ配合、方法で予備成形品を作製し、成形後、後硬化して成形体を得た。また、この成形体の外観は樹脂部と黒鉛部が不均一であった。

【0045】評価

上記実施例1～3及び比較例1～3で製造した成形体の外観、電気抵抗、曲げ強さについて評価した。曲げ強さは、成形体から、幅20mm及び厚さ1.5mmの試験片を切り出して測定した。結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

表 1

	外 観	電気抵抗 (×10 ³) ($\mu\Omega\text{-cm}$)	曲 げ 強 さ (kg/mm ²)
実施例1	良 好	153	9.2
実施例2	良 好	132	7.6
実施例3	良 好	115	6.3
比較例1	良 好	203	8.5
比較例2	良 好	188	4.1
比較例3	悪 い	918	5.3

*外 観：目視判定した
電気抵抗：電圧降下法による。厚さ18mm、幅15mmのブロックを試料とし、厚さ方向(圧縮方向)を測定した。
曲げ強さ：オートグラフ((株)島津製作所製、AG-5000B)を使用し、スパンを20mmに設定し、幅20mm、厚さ1.5mmの試料を用いて、1mm/1分(1mm/min)の速度で試験(23℃)を行い曲げ強さを算出した。

【0047】(4)セパレータの製造

前記実施例1～3で得られた成形体から、リブの高さが2.5mmで平板部分の板厚が0.5mm、リブの凹部の幅2mm及び凸部の幅2mmの等ピッチの形状で10度のリブテーパを有する形状のセパレータを切削加工により製造したところ、外観の良好なセパレータが得られた。

【0048】実施例4

リブの高さが2.5mmで平板部分の板厚が0.5mm、リブの凹部の幅2mm及び凸部の幅2mmの等ピッチの形状で10度のリブテーパを有する形状のセパレータを成形するための金型に実施例1(1)で製造した膨張黒鉛粉と実施例1(2)で作製した粉末フェノール樹脂の混合粉(膨張黒鉛粉/樹脂=70/30)を、20g均一に充填し、室温(約20℃)で76トンプレスを使用し、ゲージ圧力50kg/cm²で1分間予備成形し予備成形品を作製した。

【0049】上記予備成形品を金型から取り出し、次にプレス熱板上で前記金型を180℃になる迄昇温し、こ

の金型に再度前記予備成形体を入れ、ゲージ圧力80kg/cm²の条件で10分間成形し、さらに得られた成形体を金属板2枚にはさんで200℃で1時間熱処理し、外観の良好で、強度にも優れるセパレータを得た。

【0050】

【発明の効果】請求項1及び2記載の製造方法によれば、セパレータの厚さ方向の電気抵抗が低く、機械的強度に優れ、また成形性も良好な燃料電池用セパレータが得られる。請求項3記載の燃料電池用セパレータは、厚さ方向の電気抵抗が低く、機械的強度に優れ、また成形性も良好である。請求項4及び5記載の燃料電池は、セパレータの厚さ方向の電気抵抗が低く、機械的強度に優れ、高性能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池用セパレータの一例を示す斜視図であり、(a)は両面にリブが存在するもの、(b)は片面にリブが存在するものである。

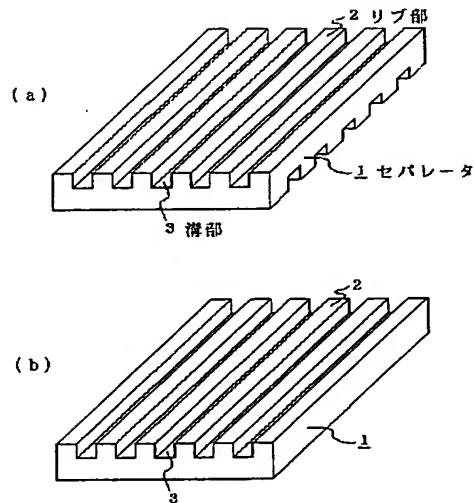
【図2】本発明の燃料電池の一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

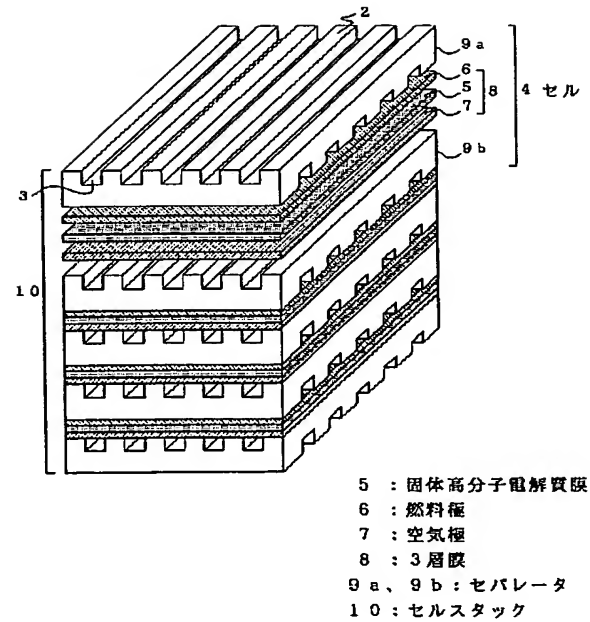
- 1 セパレータ
- 2 リブ部
- 3 溝部
- 4 セル
- 5 固体高分子電解質膜

- 6 燃料極
- 7 空気極
- 8 3層膜
- 9 a、9 b セパレータ
- 10 セルスタック

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 関 智憲
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 藤田 淳
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎工場内